

DIALOG(R)File 347:JAPIO
(c) 1999 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

01121878 **Image available**
WATER/OIL REPELLENT COMPOSITION

PUB. NO.: 58-059278 [JP 58059278 A]

PUBLISHED: April 08, 1983 (19830408)

INVENTOR(s): YAMADA KOICHI
 NISHIYAMA JIYUNKO
 MOROHARA KIYOSHI

APPLICANT(s): LION CORP [000676] (A Japanese Company or Corporation), JP
 (Japan)

APPL. NO.: 56-159050 [JP 81159050]

FILED: October 06, 1981 (19811006)

ABSTRACT

PURPOSE: To provide a water/oil repellent composition which does not stain clothing, by blending an 8C or lower fluorine-containing alcohol and/or a nonionic surfactant having a fluoroalkyl group with a chlorocarbon solvent solution of a fluorine- containing water/oil repellent.

CONSTITUTION: 0.05-5wt% fluorine-containing water/oil repellent (A) such as a copolymer of a compound of formula I with a compound of formula II, 30-99.945wt% chlorocarbon solvent (B) such as dichloroethane and 0.005-5wt% 8C or lower fluorine-containing alcohol and/or nonionic surfactant having a fluoroalkyl group (C) are mixed together to obtain the desired composition. Examples of said fluorine- containing alcohol of component C are alcohols of formulas III, IV wherein $n(\text{sub } 1)$ is 1-5; $n(\text{sub } 2)$ is 1-3. As said nonionic surfactant, those having a perfluoroalkyl group and a polyoxyalkylene group are preferred.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭63-33797

⑮ Int. Cl.⁴
C 09 K 3/18
// D 06 M 15/256

識別記号
1 0 2

庁内整理番号
6958-4H
6768-4L

⑭ 公告 昭和63年(1988)7月6日

発明の数 1 (全6頁)

⑬ 発明の名称 撥水撥油剤組成物

⑯ 特 願 昭56-159050

⑰ 公 開 昭58-59278

⑱ 出 願 昭56(1981)10月6日

⑲ 昭58(1983)4月8日

⑲ 発 明 者 山 田 幸 一 千葉県佐倉市上志津1073-40
⑲ 発 明 者 西 山 潤 子 東京都北区志茂2-45-13
⑲ 発 明 者 諸 原 潔 東京都渋谷区本町4-4-7-304
⑲ 出 願 人 ライオン株式会社 東京都墨田区本所1丁目3番7号
⑲ 代 理 人 弁理士 箱 田 篤
審 査 官 船 岡 嘉 彦

⑳ 参 考 文 献 特開 昭49-24890 (JP, A) 特開 昭49-61072 (JP, A)
特開 昭50-140387 (JP, A) 特開 昭54-793663 (JP, A)
特開 昭55-45756 (JP, A) 特開 昭56-106987 (JP, A)
特開 昭58-19380 (JP, A)

1

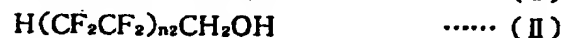
2

㉑ 特許請求の範囲

1 (A) フッ素系撥水撥油剤 0.05~5重量%
(B) 塩素系溶剤 30~99.945重量%
(C) 炭素数8以下の含フッ素アルコール及び/又はフルオロアルキル基を有する非イオン界面活性剤 0.005~5重量%

を含有してなる撥水撥油剤組成物。

2 成分(C)の含フッ素アルコールが一般式(I)又は(II)



(式中、 n_1 は1~5の整数、 n_2 は1~3の整数を示す。)

で表わされるものである特許請求の範囲第1項記載の撥水撥油剤組成物。

3 成分(C)の非イオン界面活性剤におけるフルオロアルキル基がパーフルオロアルキル基である特許請求の範囲第1項記載の撥水撥油剤。

4 成分(C)の非イオン界面活性剤がポリオキシアルキレン基を有するものである特許請求の範囲第1項記載の撥水撥油剤組成物。

5 成分(C)の非イオン界面活性剤が、ポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基若しくはこ

れらの末端水素がアルキル置換された基の群から選ばれるポリオキシアルキレン基及びパーフルオロアルキル基を有するポリアクリレート型若しくはポリウレタン型のものである特許請求の範囲第4項記載の撥水撥油剤組成物。

6 成分(C)の非イオン界面活性剤の分子量が2000~6000の範囲にあるものである特許請求の範囲第5項記載の撥水撥油剤組成物。

7 成分(B)がジクロロエタン、1, 1, 1-トリクロロエタン、S-テトラクロロジフルオルエタン、1, 1, 2-トリクロロ-1, 2, 2-トリフルオルエタンの群から選ばれる塩素系溶剤である特許請求の範囲第1項記載の撥水撥油剤組成物。

15 発明の詳細な説明

本発明は繊維、衣料等に使用したときに生ずるシミ残りを改良した撥水撥油剤組成物に関する。

繊維、衣料、皮革等に撥水性を付与するために種々の撥水剤が用いられているが、フッ素系撥水撥油剤はシリコン系の撥水剤に比べて、撥水性能がすぐれていること、速効性であること、少量で効果を発揮するという利点のほかに撥油性をも併せもつために防汚効果が期待できるので、エア

ゾールタイプとして最近広く用いられている。しかしフッ素系撥水撥油剤を含有したエアゾールを衣料等に吹きつけたり、又は該撥水撥油剤を溶剤にとかした液を布に塗布すると、溶剤が蒸発した後の衣料等に白色のシミが生じるという欠点がある。特に衣料等が黒、紺色等の濃い色彩を有する場合には、白いシミが目立ち外観を著しく損なうものである。

従来シミ残りを改良するために有機溶剤の検討が行なわれており、1, 1, 2-トリクロルー1, 2, 2-トリフルオルエタンがフッ素系撥水撥油剤の溶剤として好ましいとされているが、これとてシミ残りを完全に解決するものではない。また石油系溶剤のミネラルターペンをを用いるとシミ残りはかなり改良されるもののミネラルターペンの沸点が高いために蒸発に時間がかかり好ましくない。

本発明者らは前記欠点を解決するために研究を重ねた結果、フッ素系撥水撥油剤及び塩素系溶剤に特定の含フッ素アルコール又はフルオロアルキル基を有する非イオン界面活性剤を配合することにより、シミ残りが著しく改良されることを見出し本発明をなすに至った。

すなわち本発明は、

- (A) フッ素系撥水撥油剤 0.05～5重量%
 (B) 塩素系溶剤 30～99.945重量%
 (C) 炭素数8以下の含フッ素アルコール及び/又はフルオロアルキル基を有する非イオン界面活性剤 0.005～5重量%
 を含有してなる撥水撥油剤組成物である。

本発明における成分(A)のフッ素系撥水撥油剤は、パーフルオロアルキル基又はフルオロアルキル基を有する重合可能なモノマーの重合体若しくは該モノマーと他種モノマーとの共重合体などであり、通常市販されているフッ素系の撥水撥油剤をそのまま用いることもできる。このうち式(Ⅲ)又は(Ⅳ)で示されるものの重合体又はこれらと式(V)で示されるものとの共重合体が好ましい。



(式中、R¹は炭素数3～20のパーフルオロアルキル基、R²は炭素数1～8のアルキレン基、R³は水素又はメチル基、R⁴は水素又は炭素数1

～3のアルキル基を示す。)



(式中、R⁴は炭素数3～28のアルキル基、R⁵は水素又はメチル基を示す。)

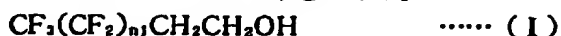
さらに一般式(Ⅲ)又は(Ⅳ)で示されるモノマーと一般式(Ⅴ)で示されるモノマーの代りに、若しくはそれとともにアクリロニトリル、メタクリロニトリル、エチレン、酢酸ビニル、スチレン、ブタジエン、クロロブレンの様なフルオロアルキル基を有しないモノマーの1種又は2種を共重合させたものも使用可能である。これらのフルオロアルキル基を有しないモノマーを共重合させることにより撥水撥油性、汚れ脱離性以外に耐久性、柔軟性、感触などの性能を適当に改善し得るものである。また撥水撥油剤として一種類の重合体を用いることの外にフルオロアルキル基の含有割合が異なる2種以上の重合体を混合使用することも可能である。たとえば、一般式(Ⅲ)と(Ⅴ)の共重合体及び一般式(Ⅳ)と(Ⅴ)の共重合体を混合使用することなどである。撥水撥油剤組成物における成分(A)の配合量は、0.05～5重量%、好ましくは0.3～2重量%である。成分(A)の配合量が0.05重量%未満では十分な撥水撥油性が得られず、5重量%を越えて配合すると、塩素系溶剤への溶解性が低下するとともに被処理物の風合が劣化したり、白化が生じるからである。

本発明における成分(B)の塩素系溶剤としては、塩素化炭化水素系溶剤、フロン系溶剤が用いられ、具体的にはジクロルメタン、1, 2ジクロルエタン、1, 1, 1-トリクロルエタン、トリクロルエチレン、パークロルエチレン、フロン112(S-テトラクロルジフルオルエタン)、フロン113(1, 1, 2-トリクロルー1, 2, 2-トリフルオルエタン)が例示される。このうち使用性の点からジクロルメタン、1, 1, 1-トリクロルエタン、フロン112、フロン113が好ましい。撥水撥油剤組成物における成分(B)の配合量は30～99.945重量%であり、好ましくは50～98重量%である。

本発明における成分(C)は、炭素数8以下の含フッ素アルコール又はフルオロアルキル基を有する非イオン界面活性剤である。先づ含フッ素アルコールについては、炭素数8以下のフルオロアルキル基を有するものであれば直鎖状でも分枝鎖を有

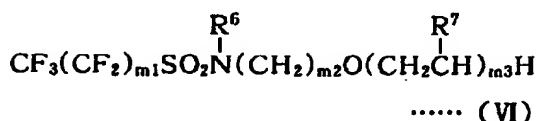
5

するものでもよい。このうち一般式 (I) 又は (II) で示されるものが好適である。



(式中、 n_1 は1～5の整数、 n_2 は1～3の整数を示す。)

含フッ素アルコールの炭素数が8を越えるとシミ残りを改良する効果が減少し好ましくない。フルオロアルキル基を有する非イオン界面活性剤としては、種々あるがパーフルオロアルキル基を有するものが好ましい。例えば一般式 (VI)



(式中、 R^6 は水素又は炭素数1～3のアルキル基、 R^7 は水素又はメチル基、 m_1 は3～18、 m_2 は1～5、 m_3 は5～30の整数を示す。)

で表わされるものがあげられる。このものは市販品として例えば大日本インキ化学工業㈱のメガファックF-142D、144Dとして入手しうる。又パーフルオロアルキル基及びポリオキシアルキレン基を有するポリアクリレート型若しくはポリウレタン型の非イオン界面活性剤もあげられる。これらのうち特にポリオキシアルキレン基として、ポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基若しくはこれらの末端水素がアルキル置換された基の群から選ばれるポリオキシアルキレン基とパーフルオロアルキル基とを有するポリアクリレート型若しくはポリウレタン型の非イオン界面活性剤が好ましい。これに該当する分子量2000～6000の範囲にある大日本インキ化学工業㈱のメガファック-171、172、177(いずれもポリアクリレート型)、F-183、184(ポリウレタン型)は少量の添加によりシミ残りを防止し、かつ撥水撥油性に与える影響が少ないので特に好ましい。またパーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物である旭ガラス㈱のサーフロンS-145も使用可能である。撥水撥油性組成物における成分(C)の配合量は0.005～5重量%好ましくは0.05～3重量%である。また成分(A)の撥水撥油性に対し、成分(A)/(C)が重量比で10/1～1/2の範囲で配合するのが特に好ましい。本発明においては、特に成分(C)を添加することが重要である。すなわち成分(C)の代

6

りに炭化水素系アルコール、フルオロアルキル基を有しない界面活性剤(非イオン、陰イオン、陽イオン、両性)、フルオロアルキル基を有していても陰イオン、陽イオン若しくは両性界面活性剤などを成分(A)と(B)からなる組成に配合しても本発明品に匹敵するほどのシミ残り防止効果はみられない。シミ残り防止効果を得るために炭化水素系アルコールを多量に配合すると成分(A)が溶解しにくくなるとともに、スプレー使用時に白化するという欠点が生じる。フルオロアルキル基を有しない非イオン界面活性剤を用いると本来有している撥水撥油性が低下するなどといった欠点が生じるからである。尚、成分(C)の配合量が0.005重量%未満の場合には良好なシミ残り防止力が得られず5重量%を越えて配合することは不経済である。

本発明の撥水撥油性組成物は、そのまま被処理物品に塗布又は被処理物を浸漬処理する等の溶液型として使用し得るが、撥水撥油性組成物を調製後噴射剤を加えて容器に充填することにより容易にエアゾール化して使用できる。この際の噴射剤としては、LPG、プロパン、ブタン、ジクロルジフルオルメタン(フレオン12)、フルオルトリクロルメタン(フレオン11)、ジクロルテトラフルオルエタン(フレオン114)、ジメチルエーテル、 CO_2 、 N_2O などが使用可能である。本発明品と噴射剤との配合割合は99/1～30/70、好ましくは97/3～50/50である。本発明の撥水撥油性組成物は前記使用形態(溶液型、エアゾール型など)、被処理物品の種類に応じ任意の方法で被処理物品に使用されるが、エアゾール型は単にこれを被処理物に吹きつけるだけで良いために使用しやすく本発明品の使用形態として特に好適である。

本発明の撥水撥油性組成物には、さらに少量のシリコーン系撥水剤、防虫剤、帯電防止剤、難燃剤を配合することができる。

本発明品によれば、綿、羊毛、絹などの天然繊維、レーヨン、アセテート等の半合成繊維、ポリエステル、ポリアミド、ポリアクリロニトリル、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル等の合成繊維、これらの混合繊維及びこれらによる織布、衣料、ガラス繊維、アスベスト繊維、ガラス、紙、木、皮革、毛皮、レンガ、セメント、金属、プラスチック、プラスターに対して、シミ残りがなくかつ優れた撥水撥油性を付与することができる。この

際撥油性付与の効果として、防汚効果も発揮される。本発明品は噴射剤であるフロンとの相溶性が良いために特にエアゾール化に好適であり、速乾性を有するものである。

次に実施例により本発明を詳述する。以下の実施例中撥水性、撥油性、シミ残りは次の方法で評価した。

○ 撥水性

被処理物としてウールトロピカル及びテト綿を用い、JIS L-1092のスプレー法により評価した。評価基準を表-1に示す。

表 - 1

撥水性No.	状 態
100	表面に付着湿潤のないもの
90	表面にわずかに付着湿潤を示すもの
80	表面に部分的湿潤を示すもの
70	表面に湿潤を示すもの
50	表面全体に湿潤を示すもの
0	表面裏面が完全に湿潤を示すもの

○ 撥油性

n-ヘプタンとヌジヨールとの各種混合比の組成物を試験布（ウールトロピカル、テト綿）に滴下し、その液滴を3分以上保持できる液組成により撥油性を求めた。撥油性の評価基準を表-2に示す。

表 - 2

撥油性No.	混 合 物 組 成	
	n-ヘプタン (容量%)	ヌジヨール (容量%)
150	100	0
140	90	10
130	80	20
120	70	30
110	60	40
100	50	50
90	40	60
80	30	70

撥油性No.	混 合 物 組 成	
	n-ヘプタン (容量%)	ヌジヨール (容量%)
70	20	80
60	10	90
50	0	100
0	100%ヌジヨールを保持しない	

○ シミ残り

黒色のウールトロピカルに撥水撥油剤組成物を吹きつけ、つり下げ風乾後シミの発生状態を表-3に示した基準で判定した。

表 - 3

判定値	判定基準
5	シミが残らない
4	シミが目立たない
3	わずかにシミが残っている
2	相当にシミが残っている
1	著しくシミが残っている

実施例 1

各種添加剤を加えたエアゾール撥水撥油剤組成物



と $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OCOCH}=\text{CH}_2$ との共重合体からなる

30 撥水撥油剤 0.5重量%

(B) 1, 1, 1-トリクロロエタン 83重量%

(C) 各種添加剤 (表-3) 0.5重量%

噴射剤 (フロン12/フロン11 = 6/4) 16

重量%を作成し、性能を評価した。結果を表-4

35 に示す。

表 4

添加剤	撥水性		撥油性		シミ残り
	ウール	テト綿	ウール	テト綿	
ナシ ^{*1}	95	90	130	120	1
エチルアルコール	95	90	130	120	1
POE ($\bar{P}=5$) ノニルフエニルエーテル ^{*2}	75	65	60	50	3
ジ(水素添加牛脂アルキル)ジメチルアンモニウムクロライド	75	65	60	50	3
H(CF ₂ CF ₂)CH ₂ OH	95	90	130	120	5
メガファアック F173 ^{*3}	95	90	130	120	5

*1 1, 1, 1-トリクロロエタンの量を83.5重量%とした。

*2 POEはポリオキシエチレンの略であり \bar{P} はエチレンオキシドの平均付加モル数を示す。

*3 パーフルオロアルキル基(C₈H₁₇)及びポリオキシプロピレン基を有するアクリル酸型フッ素系非イオン界面活性剤(大日本インキ化学工業製)

本発明品である成分(C)のフッ素系アルコール又はフッ素系非イオン界面活性剤を添加したものは、撥水撥油性を低下させることなく、シミ残りを著しく改良することがわかる。尚、表-4記載の添加剤の代りに、ラウリル硫酸ナトリウム、パーフルオロ(C₈F₁₇)硫酸カリウム、パーフルオロ(C₁₂F₂₅)ジメチルアンモニウムクロライドを用いたものは、いずれも1, 1, 1-トリクロロ*

*エタンへの溶解性が悪く、シミ残りは改良されなかった。

実施例 2

フッ素系アルコール及びフッ素系非イオン界面活性剤の種類をかえた以外は実施例1と同一の成分、配合量からなるエアゾール撥水撥油性剤を製造し、性能を評価した。結果を表-5に示す。

表 5

添加剤	撥水性		撥油性		シミ残り
	ウール	テト綿	ウール	テト綿	
CF ₃ (CH ₂) ₃ CH ₂ CHOH	95	90	130	120	5
H(CF ₂ CF ₂) ₂ CH ₂ OH	95	90	130	120	5
F-144D ^{*1} ($\bar{P}=10$)	90	85	130	120	4
F-142D ^{*1} ($\bar{P}=20$)	90	85	130	120	4
F-177 ^{*2}	90	85	130	120	5
F-171 ^{*3}	93	88	130	120	5
F-184 ^{*4}	95	90	130	120	4

*1~*4はいずれも大日本インキ化学工業のメガファアックである。 \bar{P} はアルキレンオキシドの付加モル数を示す。

実施例 3

下記の各種撥水撥油性剤組成物(組成物中の%は

重量%である)について性能を評価したところ、いずれの組成もウールトロピカルに対する撥水性

は90以上、撥油性は120以上の値を示し、シミ残りも4以上の値を示した。尚、組成物3及び4については、原液を布30×30cm当り5g塗布して性能を評価した。

組成物 1

$C_6F_{11}CH_2CH_2OCOCH=CH_2$ と $CH_2=CHCONHCH_2OC_4H_9$ との4/1共重合体

0.6%

フレオン113

81.3%

メガファックF-173

0.1% 10

噴射剤(フレオン12/LPG=6/4)

18%

組成物 2

$C_6F_{11}CH_2CH_2OCO(CH_3)C=CH_2$ と $C_4H_9OCOCH=CH_2$ との9/1共重合体

1.0%

ジクロルメタン

73.7% 15

メガファックF-171

0.3%

香料

0.01%

炭化水素ガス

24.99%

組成物 3

$F_2HC(CF_2)_5SO_2NH(CH_2)_3OCOCH=CH_2$ と $C_4H_9OCOCH=CH_2$ との6/4共重合体

0.2%

5

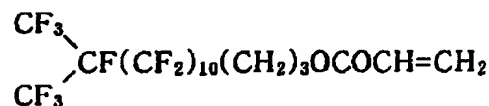
1, 1, 1-トリクロルエタン

99.75%

メガファックF-173

0.05%

組成物 4



とアクリロニトリル及び $CH_2=CHCONHCH_2OC_4H_9$ との7/2/1の共重合体

0.4%

ジクロルメタン

99.45%

H(CF₂CF₂)CH₂OH

0.1%

メガファックF-177

0.05%